

Contribution à l'étude théorique et expérimentale de la thermodiffusion
de défauts ponctuels dans les métaux

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie la thèse de Doctorat ès Sciences Physiques
enregistrée au C.N.R.S sous le numéro A.O.1898

GERL Maurice

Soutenue le

1968 à la FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

devant le jury :

MM. LACOMBE
FRIEDEL
CHEMLA
ADDA

CONTRIBUTION AU CALCUL DES FORCES AGISSANT SUR UNE IMPURETE D'UN METAL SOUMIS A UN GRADIENT DE TEMPERATURE*

MAURICE GERL

Section de Recherches de Métallurgie Physique

Commissariat à l'Energie atomique, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Département de Métallurgie

(Réçu le 18 juillet 1966; en forme révisée le 1 décembre 1966)

Résumé—Une impureté d'un métal placé dans un gradient de température est soumise à une force électrostatique due au champ thermoélectrique et à une force due à la diffusion des électrons et des phonons par ce défaut ponctuel. Le calcul de la force due aux électrons est présenté à l'aide de deux méthodes—semi-classique et quantique—complémentaires. L'application numérique à différentes impuretés dans Cu, Ag et Au nécessite la connaissance de la section efficace de résistivité et du pouvoir thermoélectrique de l'impureté.

Abstract—In a metal subject to a temperature gradient, an impurity is submitted to both an electrostatic force due to the thermoelectric field and a force due to the scattering of electrons and phonons by this point defect. The scattering of the electrons is treated using a semi-classical approach and a quantum mechanical method. The numerical computation for several impurities in Cu, Ag, and Au requires the knowledge of the resistivity cross-section and of the thermoelectric power of the impurity in the metal.

LA THERMODYNAMIQUE des processus irréversibles permet de calculer formellement le flux des impuretés d'un métal quand celui-ci est placé dans un gradient de température. Elle exprime ce flux en fonction des forces généralisées du système, par l'intermédiaire de coefficients phénoménologiques, fonctions des chaleurs de transport des impuretés et des atomes de la matrice.⁽¹⁾

La signification microscopique de la chaleur de transport est très controversée, particulièrement quand les impuretés étudiées sont les lacunes du métal (autodiffusion). Plusieurs auteurs relient la chaleur de transport des lacunes d'un métal aux paramètres caractéristiques de l'autodiffusion (énergie de formation et de migration des lacunes) par des méthodes phénoménologiques. Ils supposent en général que l'espèce diffusante reçoit du

réseau métallique une certaine quantité d'énergie à une température donnée et la rend au réseau à une autre température.⁽²⁻⁴⁾ Le point faible de ces calculs réside dans la difficulté d'assigner une température bien définie à des zones localisées du réseau, pendant le processus de diffusion. Un calcul plus élaboré de mouvement brownien de la particule diffusante⁽⁵⁾ relie la chaleur de transport à l'énergie de migration des atomes du métal.

Quoi qu'il en soit, la thermodiffusion des impuretés dans un métal résulte de forces de trois natures :

Une force d'origine chimique, provenant du gradient de potentiel chimique de l'impureté.

Une force d'entraînement due à l'anisotropie des fréquences de saut créée par le gradient de température.⁽⁴⁾

Une force d'interaction entre les agents caloporteurs (phonons, électrons ou trous positifs) et les impuretés. Cette contribution q^* à la chaleur de transport doit donc s'exprimer en fonction des

* Ce travail fait partie d'une thèse de Doctorat ès Sciences qui sera présentée en 1967 à la Faculté des Sciences d'Orsay.

caractéristiques électriques et thermiques du métal de la matrice et de l'impureté. Le calcul présenté ici, suggéré par un exposé du Professeur Huntington à Münster (Westfalen, Allemagne, 1965), est une tentative dans ce sens. Il est à noter que plusieurs auteurs ont remarqué depuis longtemps de manière phénoménologique,⁽⁵⁻⁷⁾ ou d'un point de vue microscopique⁽⁸⁻¹¹⁾ que les interactions entre les agents caloporteurs et les impuretés doivent contribuer à la chaleur de transport. Pour des raisons de commodité cette contribution sera décomposée en deux termes :

$$q^* = q_e^* + q_p^*$$

q_e^* traduisant les interactions impureté-électrons ou impureté-trous positifs,

q_p^* rendant compte des interactions phonons-impureté.

Dans la Section 1, le calcul de q_e^* est effectué au moyen de deux méthodes différentes, mais utilisant le même type d'approximations. La première, analogue au calcul semi-classique d'interactions électrons-impuretés d'un métal placé sous champ électrique⁽¹²⁾ permet de donner un ordre de grandeur de q_e^* pour la diffusion d'interstitiels, mais elle est difficilement applicable au cas des substitutionnels et de l'autodiffusion. La seconde méthode, inspirée du calcul de BOSVIEUX et FRIEDEL⁽¹³⁾ pour le même type d'interactions, permet une estimation de q_e^* pour l'autodiffusion et la diffusion de substitutionnels.

Dans la Section 2, la contribution q_e^* des interactions électrons-impureté à la chaleur de transport est calculée pour plusieurs impuretés dans Cu, Ag, Au.

SECTION 1. CALCUL DE LA FORCE F_e D'ORIGINE ELECTRIQUE

L'impureté placée à l'origine des axes diffuse les porteurs de charge caractérisés par leur vecteur d'onde k , leur densité $n(k)$ dans l'espace des k et leur vitesse $v(k)$.

L'approximation adiabatique, consistant à supposer que l'impureté reste immobile au cours de la diffusion $k \rightarrow k'$ est justifiée par le fait que les fréquences de vibration des atomes d'un métal dont de l'ordre de 10^{12} sec^{-1} alors que le temps nécessaire aux porteurs d'énergie voisine du niveau de Fermi pour sauter d'un site réticulaire à un site voisin est de l'ordre de 10^{-16} sec .

L'approximation élastique suppose que, dans une transition $k \rightarrow k'$, la quantité de mouvement du porteur est inchangée, c'est-à-dire que le choc n'absorbe aucune énergie ; l'approximation du temps de relaxation isotrope sera introduite dans la suite du calcul.

1. Calcul semi-classique de F_e

Le transfert de quantité de mouvement, par seconde, des porteurs k à l'impureté est :*

$$F(k) = \frac{1}{4\pi^3} \int (k - k') f(k) v(k) \sigma(k, \theta) d\Omega d_3k$$

La force totale agissant sur l'impureté est donc :

$$F = \frac{1}{4\pi^3} \int k f(k) v(k) A(k) d_3k \quad (1.1)$$

où

$A(k)$ est la section efficace de résistivité des électrons k :

$$A(k) = 2\pi \int_0^\pi \sigma(k, \theta) (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta \quad (1.2)$$

et

$f(k)$ est la fonction de distribution des électrons.

1.1 Détermination de la distribution $f(k)$. Après linéarisation classique de l'équation de Boltzmann, on obtient simplement l'écart $g(k)$ de la distribution $f(k)$ par rapport à la distribution $f_0(k)$ de Fermi-Dirac :

$$g(k) = \tau(k) v(k) \frac{\partial f_0}{\partial E} \times \left[-e\epsilon + \left(E + T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{E_F}{T} \right) \right) \frac{\nabla T}{T} \right] \quad (1.3)$$

Cette expression permet alors de calculer la force F , le flux d'énergie W_e et le champ thermo-électrique ϵ :

$$F = \frac{1}{4\pi^3} \int k v(k) g(k) A(k) d_3k \quad (1.4)$$

* Les unités atomiques $|e| = \hbar = m = 1$ sont utilisées dans toute la suite du calcul.

$$J = \frac{e}{4\pi^3} \int v(k)g(k) d_3k = 0 \quad (1.5)$$

Le coefficient de conductibilité thermique électronique K_e peut donc s'écrire :

$$W_e = \frac{1}{4\pi^3} \int v(k)[E(k) - E_F]g(k) d_3k \quad (1.6) \quad \text{où}$$

$$K_e = \mathcal{L} T \sigma$$

$$\sigma = N \langle \tau \rangle$$

1.2 Calcul de ϵ et W_e . En posant $u = T^2 \times d(E_F/T)/dT$, la composante J de $\mathbf{J}$ dans la direction du gradient de température et du champ ϵ s'écrit

est la conductivité électrique,

$$\mathcal{L} = \frac{\langle \tau E^2 \rangle \langle \tau \rangle - \langle \tau E \rangle^2}{T^2 \langle \tau \rangle^2}$$

est le coefficient de Lorentz égal à $\kappa^2 k^2/3$ dans le cas des électrons libres et d'un temps de relaxation isotrope.

1.3 Calcul de la force F . De la même façon que pour W et J , on obtient pour projection de F sur la direction de ∇T :

$$F = \frac{1}{4\pi^3} \int \tau(k) \frac{\partial f_0}{\partial E} k^3 A(k) \times \left[-e\epsilon + (E+u) \frac{\nabla T}{T} \right] \cos^2 \theta d_3k$$

ou, avec la valeur de $(e\epsilon)$ donnée par (1.8) :

$$F = -2^{1/2} \left(\frac{m^*}{m} \right)^{1/2} \times \sigma \left[\frac{\langle \tau A E^{3/2} \rangle \langle \tau \rangle - \langle \tau E \rangle \langle \tau A E^{1/2} \rangle}{\langle \tau \rangle^2} \right] \frac{\nabla T}{T} \quad (1.10)$$

En définissant la valeur moyenne d'une grandeur quelconque $A(E)$ dépendant de l'énergie E , de la manière suivante :

$$\langle \tau A(E) E^n \rangle = \frac{- \int 2 \frac{\partial f_0}{\partial E} E^{n+1} A(E) \tau(k) \cos^2 \theta d_3k}{\int f_0(E) d_3k} \quad (1.7)$$

il vient :

$$J = Ne^2 \langle \tau \rangle \epsilon - Ne [\langle \tau E \rangle + u \langle \tau \rangle] \frac{\nabla T}{T} = 0$$

où N est le nombre de porteurs de conduction.

Le champ thermoélectrique ϵ s'écrit alors :

$$e\epsilon = \frac{1}{\langle \tau \rangle} [\langle \tau E \rangle + u \langle \tau \rangle] \frac{\nabla T}{T} \quad (1.8)$$

Le flux de chaleur W_e se calcule de la même manière, en utilisant la valeur de ϵ ainsi trouvée :

$$W_e = -N \langle \tau \rangle T \nabla T \left[\frac{\langle \tau E^2 \rangle \langle \tau \rangle - \langle \tau E \rangle^2}{T^2 \langle \tau \rangle^2} \right] \quad (1.9)$$

Nous appellerons $F_z(0)$ la force ainsi calculée, z étant égal à la charge d'écran de l'impureté dont la section efficace de résistivité sera notée $A_z(E)$. Pour simplifier le calcul des moyennes contenues dans l'expression de $F_z(0)$, on peut faire l'approximation du temps de relaxation isotrope :

$$\tau(k) = \tau(E)$$

ce qui permet le calcul des moyennes au deuxième ordre par rapport à kT , en utilisant la formule classique :

$$\int_0^\infty \phi(E) \cdot \left(- \frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE = \phi(E_F) + \frac{1}{6} \pi^2 (kT)^2 \left[\frac{\partial^2 \phi}{\partial E^2} \right]_{E_F}$$

On obtient alors simplement :

$$\frac{F_z(0)}{\nabla T} = -\frac{\sqrt{2}}{2} K_e \left(\frac{m^*}{m}\right)^{1/2} E_F^{-1/2} A_z(E_F) \times \left[1 + 2\left(\frac{dA/A}{dE/E}\right)\right]_{E_F} \quad (1.11)$$

Pour obtenir cette équation, il n'a pas été nécessaire de faire intervenir explicitement le signe e des porteurs de charge électrique. L'équation (1.11) est donc valable, que la conduction ait lieu par électrons ou par trous positifs, dans la limite des approximations utilisées pour l'obtenir.

En fait elle s'interprète aisément en remarquant que le flux global J des porteurs de charge est nul mais est en fait la somme d'un flux J_c de porteurs "chauds" dirigé vers les parties froides du système et d'un flux J_f de porteurs "froids" dirigé dans le sens de ∇T :

Si la section efficace de l'impureté était indépendante de l'énergie des porteurs, la force résultante qu'elle subirait serait dirigée vers les parties froides car la quantité de mouvement apportée par les porteurs chauds serait supérieure à celle apportée par les porteurs froids. Cette remarque est contenue dans le coefficient 1 de la parenthèse de (1.11).

Le coefficient $(dA/A)/(dE/E)_{E_F}$ traduit le fait que la section efficace pour la diffusion des porteurs par l'impureté varie avec l'énergie. Si ce terme est suffisamment négatif, la section efficace des porteurs froids est supérieure à celle des porteurs chauds, ce qui peut inverser le sens de la force par rapport au cas précédent.

Le signe de la force subie par l'impureté résulte donc de la comparaison de deux processus :

- La quantité de mouvement apportée à l'impureté par un porteur chaud est plus grande que celle qu'apporte un porteur froid.
- La section efficace des porteurs chauds peut être supérieure à celle des porteurs froids, auquel cas la force $F_z(0)$ est évidemment dirigée vers les régions froides.

Si la section efficace des porteurs chauds est suffisamment inférieure à celle des porteurs froids, $F_z(0)$ est dirigée vers les régions chaudes.

Prévoir théoriquement la valeur de

$$((dA/A)/(dE/E))_{E_F}$$

est possible si l'on néglige l'effet de taille. Il est cependant certain que celui-ci doit jouer un grand rôle dans le processus de diffusion des porteurs par l'impureté. Aussi est-il plus correct d'utiliser pour estimer $((dA/A)/(dE/E))_{E_F}$, les résultats de pouvoir thermoélectrique d'impuretés, quand ils existent.

D'autre part, la force $F_z(0)$ résulte de la diffusion des électrons de conduction par le potentiel localisé de l'impureté. Elle peut donc rendre compte de la thermodiffusion d'interstitiels, défauts ponctuels isolés. Par contre, une impureté substitutionnelle diffuse en sautant dans une lacune en position de proche voisin. Le potentiel diffuseur des électrons est donc le potentiel des deux défauts voisins : lacune et impureté.

Dans le cas de l'autodiffusion, le potentiel diffuseur est dû à la juxtaposition d'une lacune et d'un ion du métal déplacé de sa position d'équilibre. Au cours du saut de l'impureté dans la lacune, la configuration électronique du système varie jusqu'à la position de col où l'ion d'impureté est placé entre "deux demi-lacunes". Pour avoir une connaissance complète de la force F au cours du saut, il faudrait donc calculer la section efficace $A(E_F)$ de l'ion d'impureté en tout point de sa trajectoire.

Ce calcul n'a jamais été fait, à notre connaissance. Nous admettrons donc que les défauts ponctuels voisins se comportent comme s'ils étaient isolés et que leur charge d'écran est indépendante de la présence du défaut voisin. Cette approximation est certainement très grossière, comme le montre un calcul récent,⁽¹⁴⁾ d'interactions entre impuretés dans un métal.

Dans cette approximation, on peut calculer la force F résultant de la diffusion des électrons par l'impureté, et la force Fl due à la diffusion par le potentiel de la lacune. Cette force Fl est évidemment communiquée, non à la lacune elle-même, mais aux ions de son voisinage. La force agissant sur l'ion qui saute est donc $F + mFl$, où m est un certain coefficient de répartition de la force Fl sur les voisins de la lacune.

Dans le calcul semi-classique présenté dans ce paragraphe, on ne peut pas calculer le coefficient m . Dans ce qui suit, la force mFl est identifiée à la force exercée sur l'impureté par la déformation de

l'écran de la lacune voisine, due à la perturbation extérieure (champ thermoélectrique et gradient de température).

2. Calcul de F_e en mécanique quantique⁽¹³⁾

En mécanique quantique, la force F agissant sur la charge z' placée au site b par rapport au potentiel diffuseur $V(r)$ placé à l'origine est :

$$F = z' \int \frac{r-b}{|r-b|^3} \delta\rho(r) d_3r \quad (1.12)$$

où $\delta\rho(r)$ est la variation de densité électronique due à l'impureté et aux perturbations extérieures. Le potentiel $V(r)$ est de même décomposable au premier ordre en perturbation :

$$V(r) = V_0(r) + V_1(r) \quad (1.13)$$

où $V_0(r)$ est le potentiel perturbateur en l'absence de champ électrique et de gradient de température et $V_1(r)$ le potentiel dû à ces deux dernières perturbations.

$V(r)$ et $\delta\rho(r)$ sont reliés par l'équation de Poisson :

$$\Delta V(r) = -4\pi\delta\rho(r) + 4\pi z'\delta(r) \quad (1.14)$$

z' étant la charge d'écran de l'impureté.

2.1 Détermination de $\delta\rho(r)$. Dans l'approximation de Born, $\delta\rho(r)$ s'écrit :

$$\delta\rho(r) = -\frac{4}{(2\pi)^6} \int \frac{\exp[i(k'-k)\cdot(r-r')]}{k'^2 - k^2 - i\eta} \times V(r') f(k) d_3k d_3k' d_3r' + CC \quad (1.15)$$

η étant infiniment petit positif.

Dans l'approximation où E_F ne dépend pas de la température, la formule (1.3) permet d'écrire :

$$f(k) = f_0(k) + k \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} [a_0(k) + a_2(k)(k^2 - k_F^2)] \quad (1.16)$$

où

$$a_0(k) = -e\tau(k)\epsilon \quad (1.17)$$

$$a_2(k) = \frac{1}{2}\tau(k) \frac{\nabla T}{T} \quad (1.18)$$

Posant $K = k' - k$ dans la première intégrale, $K = k - k'$ dans l'intégrale complexe conjuguée (formule 1.15), il vient :

$$\delta\rho(r) = -\frac{4}{(2\pi)^3} \int \exp(iK \cdot r) V(K) f(K) d_3K \quad (1.19)$$

où

$$V(K) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int V(r') \exp(-iK \cdot r') d_3r'$$

est la transformée de Fourier de $V(r)$, et

$$f(K) = \int_{k=0}^{\infty} f(k) \times \left[\frac{1}{K \cdot (K+2k) - i\eta} + \frac{1}{K \cdot (K-2k) + i\eta} \right] d_3k = f_0(K) + g(K)$$

Calculons successivement $f_0(K)$ et $g(K)$:

$$f_0(K) = \int f_0(k) \left\{ PP \frac{1}{K \cdot (K+2k)} + PP \frac{1}{K \cdot (K-2k)} + i\pi\delta[K \cdot (K+2k)] - i\pi\delta[K \cdot (K-2k)] \right\} d_3k$$

Soit :

$$f_0(K) = \pi k_F \left[1 + \frac{k_F}{K} \left(1 - \frac{K^2}{4k_F^2} \right) \log \left| \frac{2k_F + K}{2k_F - K} \right| \right] = \pi k_F g_0(K)$$

$$g(K) = \int_0^{\infty} k \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot [a_0(k) + a_2(k)(k^2 - k_F^2)] \times \left\{ PP \frac{1}{K \cdot (K+2k)} + PP \frac{1}{K \cdot (K-2k)} + i\pi\delta[K \cdot (K+2k)] - i\pi\delta[K \cdot (K-2k)] \right\} d_3k$$

Dans l'approximation d'un temps de relaxation isotrope il vient aisément :

$$g(K) = i\pi^2 \cos \theta_K \int_{K_2/8}^{\infty} \frac{\partial f_0}{\partial E} \times \left[-e\epsilon + (E - E_F) \frac{\nabla T}{T} \right] \tau(E) dE$$

On obtient alors la densité électronique du système en remplaçant $f(K) = f_0(K) + g(K)$ par son expression dans l'équation (1.19) :

$$\delta\rho(r) = \int \exp(iK \cdot r) V(K) \times \left[-\frac{kF}{2\pi^2} g_0(K) - \frac{i \cos \theta_K}{2\pi} a(K) \right] d_3K \quad (1.20)$$

où l'on a posé :

$$a(K) = \int_{K_2/8}^{\infty} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \left[-e\epsilon + (E - E_F) \frac{\nabla T}{T} \right] \tau(E) dE \quad (1.21)$$

Le résultat diffère de celui obtenu par Bosvieux et Friedel par le fait que $a(K)$ n'est pas simplement égal à $a = -e\epsilon\tau$, mais fait intervenir des moyennes du temps de relaxation $\tau(E)$ sur la distribution dérivée $\partial f_0/\partial E$.

Les équations (1.20) et (1.14) permettent alors de faire un calcul self-consistant de $\delta\rho(r)$ et de $V(r)$, donc de calculer la force F donnée par l'équation (1.12).

2.2 Force agissant sur l'impureté, due à la déformation de son propre écran. D'après les auteurs précédents, la force exercée par la charge d'écran z de l'impureté sur une charge z' au site b dans le cas d'un métal soumis à un champ électrique seul, s'écrit :

$$F(b) = -\frac{4az z'}{3\pi} [J_0(b) - 2J_2(b)] \quad (1.22)$$

où l'on pose :

$$J_{2p}(b) = \int_0^{2k_F} \frac{K^3 j_{2p}(Kb)}{[K^2 + (2k_F/\pi)g_0(K)]^2} dK$$

j_{2p} étant la fonction de Bessel sphérique d'ordre $2p$.

Dans le cas d'une impureté d'un métal placé dans un gradient de température, a est une fonction de K (1.21) de sorte que la force exercée sur l'ion par la déformation de son propre écran s'écrit :

$$F_z(0) = \frac{-4z^2}{3\pi} \int_0^{\infty} \frac{K^3}{[K^2 + (2k_F/\pi)g_0(K)]^2} a(K) dK \quad (1.23)$$

D'autre part la section efficace de résistivité des électrons de vecteur d'onde k , calculée dans l'approximation de Hartree self-consistante s'écrit :⁽¹³⁾

$$A_z(k) = \frac{4\pi z^2}{k^4} \int_0^{2k} \frac{K^3 dK}{[K^2 + (2k_F/\pi)g_0(K)]^2} \quad (1.24)$$

La comparaison des deux dernières équations permet le calcul de $F_z(0)$ donné en Annexe I :

$$F_z(0) = -\frac{4}{3\pi^2} \int_0^{\infty} E^2 A(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \times \left[-e\epsilon + \frac{\nabla T}{T} (E - E_F) \right] \tau(E) dE$$

D'autre part, en utilisant les relations (1.7) définissant les moyennes sur la distribution $\partial f_0/\partial E$ et la valeur (1.8) du champ thermo-électrique, il vient pour $F_z(0)$:

$$F_z(0) = -2^{1/2} N \langle \tau \rangle \times \left[\frac{\langle \tau A E^{3/2} \rangle \langle \tau \rangle - \langle \tau E \rangle \langle \tau A E^{1/2} \rangle}{T^2 \langle \tau \rangle^2} \right] T \nabla T$$

(1.25)

La force agissant sur l'ion d'impureté, due à la déformation de son propre écran, s'identifie donc à la force due à la diffusion des porteurs par le potentiel de l'impureté.

2.3 Force due à la déformation de l'écran de la lacune. Ce qui est plus intéressant à déduire de ce calcul, c'est la force $F_{-z}(b)$ exercée par la déformation de l'écran de la lacune sur l'ion d'impureté de valence Z' . Lorsque celui-ci est en position réticulaire voisine de la lacune, sa charge d'écran est :

$$z = Z' - Z$$

de sorte que la lacune, de charge $-Z$, "voit" une impureté de charge $+Z$.

D'après (1.22), il vient alors :

$$F_{-z}(b) = \frac{4aZ^2}{3\pi} \alpha = mF_z(0) \quad (1.26)$$

où on a posé :

$$\alpha = J_0(b) - 2J_2(b)$$

$$m = \frac{-\alpha}{J_0(0)}$$

2.4 Force électrostatique. Aux forces $F_z(0)$ et $F_{-z}(b)$ s'ajoute la force électrostatique agissant sur l'ion d'impureté. D'après Bosvieux et Friedel, cette force est, pour l'impureté en substitution :

$$F_s = Z\epsilon \quad (1.27)$$

où Z est la valence de la matrice contenant l'impureté (en effet, celle-ci s'écrante jusqu'à avoir même valence que la matrice).

Lorsque l'impureté est en position de col, on suppose qu'elle s'écrante complètement, comme un interstitiel, donc ne subit aucune force électrostatique.

2.5 Force effective. F_e agissant sur une impureté interstitielle, substitutionnelle, ou sur un atome du solvant voisin d'une lacune. La figure 1 décrit la situation.

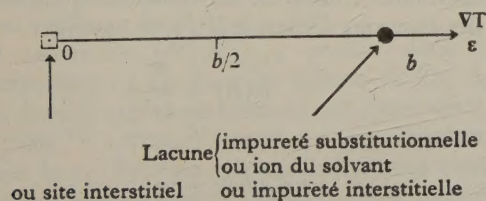


FIG. 1.

Le site b est le site initial de l'espèce diffusante et le site 0 est le site final; $b/2$ est la position de col. On peut alors dresser le tableau suivant des forces extérieures agissant sur l'espèce diffusante au cours de son déplacement entre b et $b/2$ (Tableau 1).

La force F_e équivalente à l'ensemble de ces forces est obtenue en raccordant la valeur de la force en position de col à la valeur au site initial par une sinusoïde de période b .

La Section 2 en donne une application à la diffusion d'impuretés dans Cu, Ag et Au.

3. Remarques concernant la force F_p due aux phonons⁽²⁸⁾

Si l'on admet qu'au cours de la diffusion d'un phonon de vecteur d'onde q par l'impureté, celle-ci reçoit une certaine quantité de mouvement, par un mécanisme analogue à la diffusion d'électrons, on peut faire pour les phonons le même calcul semi-classique que pour les électrons. Les approximations inhérentes au calcul ne semblent pas très justifiées dans le cas des phonons ; de plus, la question de savoir si les phonons peuvent transférer leur pseudo-moment q à une impureté est très controversée. D'autre part le résultat du calcul fait avec toutes ces hypothèses montre que la force F_p est proportionnelle à la section efficace de diffusion des phonons par l'impureté, grandeur très mal connue. Aussi ce calcul trop sommaire de F_p n'est-il pas présenté dans cet article.

SECTION 2. FORCE F_e AGISSANT SUR UNE IMPURETE D'UN METAL NOBLE (Au, Ag, Cu)

Les équations phénoménologiques montrent que dans un gradient de température, la vitesse d'entraînement d'un soluté substitutionnel par rapport au réseau s'écrit sous la forme :

$$v = - \frac{D}{kT} \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} + \frac{\Delta E}{T} \cdot \nabla T \right)$$

On peut montrer que

$$\Delta E \cdot \frac{\nabla T}{T} = \frac{Q^* - \Delta H_F}{T} \cdot \nabla T$$

est la force due au fait que le système est soumis à un gradient de température : ΔH_F est l'enthalpie de formation d'une lacune au voisinage d'un atome de soluté; Q^* est la chaleur de transport du soluté.

Tableau 1

Espèce	Position	Charge d'écran	Force sur l'ion
Impureté interstitielle	b	Z'	$F_{Z'}(0)$
	$b/2$	Z'	$F_{Z'}(0)$
	Force effective Fe		$F_{Z'}(0)$
Impureté substitutionnelle voisine d'une lacune	b	$Z' - Z$	$Z\epsilon + F_{-z}(b) + F_{Z' - z}(0)$
	$b/2$	Z'	$F_{Z'}(0)$
	x		$[Z\epsilon + F_{-z}(b) + F_{Z' - z}(0)] + [F_{Z'}(0) - Z\epsilon - F_{-z}(b) - F_{Z' - z}(0)] \cdot \sin^2(\pi x/b)$
	Fe		$\frac{1}{2} \cdot [Z\epsilon + F_{-z}(b) + F_{Z' - z}(0) + F_{Z'}(0)]$
Atome du solvant voisin d'une lacune	b	0	$Z\epsilon + F_{-z}(b) = Z\epsilon + mF_z(0)$
	$b/2$	Z	$F_z(0)$
	x		$[Z\epsilon + mF_z(0)] + [F_z(0) - Z\epsilon - mF_z(0)] \cdot \sin^2(\pi x/b)$
	Fe		$\frac{1}{2} \cdot [Z\epsilon + (1+m)F_z(0)]$

La force d'interaction entre les agents caloporteurs et le soluté du métal doit donc être contenue dans le terme ΔE . Qu'elle intervienne dans ce qui est appelé Q^* ou qu'elle s'ajoute à Q^* dépend de la manière d'écrire les équations phénoménologiques. Sans chercher à approfondir cette question, nous écrirons :

$$\Delta E = \Delta E_1 + q^*$$

q^* étant simplement la contribution de la force due aux électrons et aux phonons, à l'énergie ΔE . On peut alors évidemment, si l'on néglige les interactions électrons-phonons, séparer la contribution de ces deux types de porteurs de chaleur :

$$q^* = -(F_e + F_p) \cdot \frac{T}{\nabla T} = q_e^* + q_p^*$$

1. Méthode de calcul

Seule q_e^* est évaluée dans la suite, le calcul de q_p^* nécessitant des hypothèses trop simplifiées.

D'après le Tableau 1, la force F_e due aux électrons est de la forme :

$$F_e = \frac{1}{2} Z\epsilon + \frac{1}{2} [mF_z(0) + F_{Z' - z}(0) + F_{Z'}(0)] \quad (2.1)$$

Z est la valence de la matrice, Z' celle du soluté, m est le coefficient de répartition sur les ions voisins

d'une lacune, de la force due à la diffusion des électrons par la lacune.

ϵ est le champ thermoélectrique dans le système.

Les forces $F_z(0)$ sont d'autre part données par l'équation (1.11) :

$$\frac{F_z(0)}{\nabla T} = -M \cdot A_z(E_F) [1 + 2E_F \alpha_1] \quad (2.2)$$

(a) $M = (m^*/2E_F)^{1/2} K_e$ est une caractéristique de la matrice. Pour Cu, la conductivité thermique par phonons est suffisamment faible pour qu'on puisse identifier K_e au coefficient de conductivité thermique total.

Pour Ag et Au, il n'existe pas de valeur expérimentale de K_e à haute température ; dans ces métaux K_e a été déterminé par la loi de Wiedemann-Franz.

(b) $A_z(E_F)$ peut être obtenu expérimentalement par des mesures de résistivité d'alliages de concentration croissante. La résistivité d'impureté ρ_i des électrons d'énergie E s'écrit en effet :

$$\rho_i(E) = \frac{m^*}{ne^2\tau} \quad (2.3)$$

avec

$$\tau A_z(E)v = \frac{1}{n_i}$$

où v est la vitesse des électrons d'énergie E .

A faible concentration n_i d'impuretés, la concentration d'électrons de conduction n reste égale à n_0 , concentration dans le métal pur, ce qui permet d'écrire la résistivité totale ρ_i sous la forme :

$$\rho_i(E_F) = \frac{(2m^*)^{1/2} n_i}{e^2 n_0} E_F^{1/2} A_z(E_F) \quad (2.4)$$

Dans les monovalents Cu, Ag, Au, n_i/n_0 est égale à c_i , concentration atomique d'impuretés, et la dérivée à $c_i = 0$ de $\rho_i(E_F)$ s'écrit :⁽¹⁵⁾

$$\zeta_i = \frac{(2m^*)^{1/2}}{e^2} E_F^{1/2} A_z(E_F)$$

Soit, si E_F est exprimé en eV et $A_z(E_F)$ en $\text{\AA}^2$

$$\zeta_i = 0,211 \cdot E_F^{1/2} \cdot A_z(E_F) \mu\Omega \cdot \text{cm/at.}\% \quad (2.5)$$

$A_z(E_F)$ peut ainsi être déduite des valeurs de ζ_i publiées par LANDOLT et BÖRNSTEIN et dues à LINDE.⁽¹⁶⁾

(c) $\alpha_1 = (dA/A dE)_{E_F}$, dérivée au niveau de Fermi de la section efficace de résistivité de l'impureté peut être déduite de la variation à $c_i = 0$ du pouvoir thermoélectrique S d'alliages en fonction de c_i . Selon OTTER,⁽¹⁷⁾ la dérivée de S à l'origine est donnée par l'équation :

$$\left(\frac{dS}{100 dc_i} \right)_0 = (\alpha_1 - \alpha_c) \frac{0,0243 \zeta_i T}{\rho_T} \quad (2.6)$$

où

$$\alpha_c = \frac{S_T}{0,0243 T} - \frac{1}{2E_F}$$

est le paramètre α critique, caractéristique de la matrice métallique,

$$S_T, \rho_T$$

sont le pouvoir thermoélectrique et la résistivité du métal pur à la température de mesure de S .

Notons que cette analyse est acceptable dans la mesure où la section efficace A ne varie pas trop vite au voisinage de E_F ($|\alpha_1| < 0,2$).

La valeur de $(dS/dc_i)_{c_i=0}$ permet donc la détermination de α_1 . Pour les alliages de Cu, Ag et Au étudiés expérimentalement par DOMENICALI et OTTER,⁽¹⁵⁾ OTTER,⁽¹⁷⁾ nous avons utilisé leurs valeurs de α_1 . Pour les autres alliages, nous avons repris leur analyse à partir des mesures de pouvoir thermoélectrique données dans la littérature.^(16,18)

Les valeurs de α_1 ainsi obtenues ne sont pas toujours très sûres car il n'existe pas beaucoup de mesures de S sur des alliages à faible concentration.

2. Application à certaines impuretés dans Cu, Au et Ag

2.1 Impuretés dans Cu (1000°C). $E_F = 7$ eV, $m^* = m_e$, $K_e = 3,15 \cdot 10^7$ erg/cm.s.deg, de sorte que le coefficient M vaut :

$$M = 0,20 \text{ erg/cm}^2 \text{ deg}$$

Entre 0 et 200°C, ρ_T est suffisamment bien représentée par l'équation :

$$\rho_T = 6 \cdot 10^{-3} T (\mu\Omega \text{cm})$$

pour que l'on puisse écrire l'équation (2.6) sous la forme :

$$\alpha_1 - \alpha_c = \frac{0,247}{\zeta_i} \left(\frac{dS}{100 dc_i} \right)_0 (eV)^{-1}$$

(a) Détermination des forces $F_z(0)$. Le Tableau 2 résume les calculs effectués pour obtenir la force $F_z(0)$ agissant sur différentes impuretés de charge d'écran $z = Z' - Z$ dans le cuivre.

Les valeurs de α_1 portant un astérisque sont celles obtenues par DOMENICALI et OTTER⁽¹⁵⁾ et OTTER.⁽¹⁷⁾ Dans le cas où n'existe pas de valeur expérimentale du pouvoir thermoélectrique, on a pris la même valeur de α_1 à l'intérieur d'un groupe d'éléments de Z donné. Ceci est grossièrement justifié par le fait que d'après la valeur théorique de $A_z(E_F)$ (1.24), α_1 ne dépend que de z . Cette identification néglige évidemment l'effet de période sur le pouvoir thermoélectrique.

(b) Calcul de la force effective F_e . Pour le cuivre à 1000°C, $(e\epsilon/\nabla T) = 0,07 \cdot 10^{-4}$ eV/deg d'après LANDOLT et BÖRNSTEIN.⁽¹⁶⁾ D'autre part, le calcul montre que $m = 0,187$.

La force $F_z(0)$ exercée sur une lacune dans le cuivre a été identifiée à la force agissant sur un ion de Zn dans la même matrice.

La force $F_{Z'}(0)$ exercée sur le soluté en position de col est identifiée à la force sur une impureté en substitution de charge d'écran Z' , donc de valence $Z' + Z = Z' + 1$. Pour tenir compte le mieux possible de l'effet de taille, les impuretés en substitution et en position de col équivalentes doivent se suivre dans la classification périodique des éléments. Par exemple, Cd en position de col est

Tableau 2. Force effective Fe sur différents solutés dans le cuivre

Soluté	α_1 (eV) ⁻¹	Substitution $F_{z'-z}(0)$ $10^4 \cdot \frac{\nabla T}{\text{(eV/deg)}}$	Col $F_z(0)$ $10^4 \cdot \frac{\nabla T}{\text{(eV/deg)}}$	Lacune $mF_z(0)$ $10^4 \cdot \frac{\nabla T}{\text{(eV/deg)}}$	F_e $10^4 \cdot \frac{\nabla T}{\text{(eV/deg)}}$	$q_e^* = -\frac{F_e T}{\nabla T}$ (eV)
ion Cu		0	+0,11 (Zn)	+0,02	+0,10	-0,013
Ag	+0,02	-0,04	+0,10 (Cd)		+0,08	-0,010
Au	+0,13	-0,35	+0,34 (Hg)		+0,04	-0,005
Zn	-0,18	+0,11	-0,05 (Ca)	+0,02	+0,08	-0,01
Cd		+0,10	-0,04 (In)		+0,08	-0,01
Hg		+0,34	-0,04 (In)		+0,20	-0,025
Al		-0,04	+1,84 (Si)	+0,02	+0,95	-0,12
Ga	-0,06†	-0,05	+1,30 (Ge)		+0,72	-0,09
In		-0,04	+1,34 (Sn)		+0,70	-0,09
Si	-0,22*	+1,84	+1,44 (P)	+0,02	+1,69	-0,22
Ge	-0,18†	+1,30	+1,47 (As)		+1,43	-0,18
Sn	-0,22*	+1,34	+1,16 (Sb)		+1,30	-0,17
P		+1,44	(+1,44)	+0,02	(+1,49)	(-0,19)
As	-0,14†	+1,47	(+1,47)		(+1,52)	(-0,19)
Sb		(+1,16)	(+1,16)		(+1,21)	(-0,15)
Pd	-0,48*	+1,14			+1,2	-0,15
Pt	-0,88*	+5,4			+5,4	-0,69
Mn	+0,20*	-2,47			-2,4	+0,30
Ni	-1,60*	+6			+6	-0,76

* Valeurs obtenues par DOMENICALI et OTTER⁽¹⁵⁾ et OTTER.⁽¹⁷⁾† Valeurs déduites des mesures de CRISP et HENRY.⁽¹⁸⁾

supposé analogue à un ion In en substitution alors que Zn en position de col se comporte comme Ga. Cette approximation est certainement très grossière mais il est malheureusement impossible actuellement de connaître expérimentalement la section efficace de résistivité d'un soluté en position de col.

Dans le cas des métaux de transition Pd, Pt, Mn et Ni, on a supposé que la force F agissant sur l'ion reste constante pendant toute la durée du saut, car la structure électronique de l'impureté en position de col est inconnue.

Le Tableau 2 donne le résultat des calculs ainsi obtenus ($T = 1273^\circ\text{K}$). De ce tableau, on peut tirer les considérations suivantes :

La force effective agissant sur un ion du métal de la matrice au cours du saut est très faible, ainsi que pour les ions de valence voisine de celle du cuivre.

La force agissant sur un ion de soluté peut varier fortement au cours du saut, ce qui conduit en particulier aux valeurs faibles obtenues pour Au, Zn, Cd et Hg. Ceci montre que la valeur des résultats donnés dans le Tableau 2 dépend étroitement de la validité du modèle que nous avons utilisé pour calculer la force effective.

2.2 *Impuretés dans Ag (900°C) et Au (1000°C).* Les Tableaux 3 et 4 donnent q_e^* pour différentes impuretés dans ces métaux.

2.3 *Discussion.* Tous les calculs numériques qui précèdent utilisent les valeurs expérimentales de $A_z(E_F)$ et de α_1 . De la formule (1.24), on pourrait évidemment calculer ces deux quantités. Si l'accord avec les valeurs expérimentales est assez bon pour des impuretés voisines de Cu, Ag, ou Au dans la classification, il devient mauvais dès que $z = Z' - Z$ devient supérieur à 2 ou 3. En effet, la méthode de Hartree self-consistante prévoit une

Tableau 3. Valeur de q_e^* pour des solutés dans Ag

Soluté	Cu	Ag	Au	Zn, Cd, Hg	Al, Ga, In, Tl	Ge, Sn, Pb	As, Sb, Bi	Pd	Pt.	Mn
Z'	1		2		3	4	5			
q_e^* (eV)	-0,01	-0,01	-0,02	-0,06	-0,2	-0,4	-0,5	-0,2	-0,6	+0,25

Tableau 4. Valeur de q_e^* pour quelques solutés dans Au

Soluté	Cu	Ag	Au	Pd	Pt	Mn
q_e^* (eV)	+0,01	0	0	-0,2	-0,5	+0,1

variation en z^2 de $A_z(E_F)$, correcte à faible z , mais qui devient mauvaise dès que z est grand. On retrouve théoriquement la variation correcte de $A_z(E_F)$ en utilisant le concept de niveau lié virtuel, et dans ce cas la valeur de $A_z(E_F)$ donnée par (1.24) est évidemment incorrecte.

Il ressort d'autre part des calculs précédents que la contribution à la force effective de la déformation de l'écran de la lacune est assez faible. Ceci provient probablement du fait que nous avons utilisé l'approximation des écrans indépendants. Cette approximation est certainement assez grossière car les rayons d'écran sont de l'ordre des distances interatomiques. La manière correcte de résoudre le problème serait de déterminer théoriquement la déformation de l'écran du système à trois défauts ponctuels suivant (voir Fig. 1) :

l'ion d'impureté en position x ,
absence d'ion du métal en position 0 et b .

Ce calcul permettrait la détermination de la force F agissant sur l'ion d'impureté en tout point de sa trajectoire.

CONCLUSION

Les calculs qui précèdent montrent, dans la limite des approximations faites, que dans le cas de l'autodiffusion, la force de frottement des porteurs de charge sur le défaut ponctuel contribue peu à la chaleur de transport de celui-ci, du moins dans les métaux nobles. Dans les métaux de transition, la contribution de la force électrostatique due au

champ thermoélectrique pourrait être plus importante (de l'ordre de 0,1 eV dans le Pt).

Dans le cas de la thermodiffusion d'impuretés, la force de frottement des porteurs peut être assez élevée pour des éléments de valence différente de la matrice.

La contribution des phonons est difficile à calculer car on manque d'informations sur le processus de diffusion des phonons par une impureté.

Il est d'autre part un peu aléatoire de décider de la validité de la théorie car il existe peu de résultats expérimentaux. Pour l'autodiffusion par exemple, les valeurs numériques sont assez rares, vu la difficulté de mettre en évidence des flux de lacunes très faibles. Dans le cas où des flux ont été observés,⁽¹⁹⁻²³⁾ l'ordre de grandeur des chaleurs de transport des lacunes pourrait s'expliquer par notre calcul. Mais il est à noter que dans plusieurs études expérimentales, aucune diffusion thermique de lacunes n'a pu être mise en évidence.^(19,24,25)

Remerciements—Je tiens à remercier le Professeur J. FRIEDEL, le Dr A. BLANDIN et ses collègues pour les conseils qu'ils m'ont donnés au cours de ce travail, ainsi que le Dr ADDA dont les encouragements m'ont été particulièrement précieux.

J'exprime également ma gratitude au Professeur H. B. HUNTINGTON pour ses intéressants commentaires et critiques.

BIBLIOGRAPHIE

1. HOWARD R. E. et LIDIARD A. B., Matter transport in solids, *Rep. Prog. Phys.* 27, 161 (1964).
2. LE CLAIRE A. D., *Phys. Rev.* 93, 344 (1954).

3. GIRIFALCO L. A., *Phys. Rev.* **128**, 2630 (1962).
4. WIRTZ K. et HIBY J. W., *Phys. Z.* **44**, 369 (1943).
5. ALLNATT A. R. et RICE S. A., *J. Chem. Phys.* **33**, (2), 573 (1960).
6. GONZALEZ O. D. et ORIANI R. A., *Trans. Am. Inst. Min. Engrs.* **233**, 1878 (1965).
7. GERL M., Rapport Département—CEA DM/1389 (1964), non publié.
8. FIKS V. B., *Soviet Phys. solid St.* **3**, (3), 724 (1961).
9. FIKS V. B., *Soviet Phys. solid St.* **5**, (12), 2549 (1964).
10. SCHOTTKY G., *Phys. Stat. Sol.* **8**, 357 (1965).
11. HUNTINGTON H. B., *Bull. Am. Phys. Soc.* **II**, **11**, 265 GC 5 (1966).
12. HUNTINGTON H. B. et GRONE A. R., *J. Phys. Chem. Solids* **20** 1/2, 76 (1960).
13. BOSVIEUX C. et FRIEDEL J., *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 123 (1962).
14. CAROLI B., Thèse. Orsay (1961).
15. DOMENICALI C. A. et OTTER F. A., *Phys. Rev.* **95**, 1134 (1954).
16. LANDOLT-BÖRNSTEIN, II. Band, 6. Teil, 930–956 (1959).
17. OTTER F. A., *J. appl. Phys.* **27**, 197 (1956).
18. CRISP R. S. et HENRY W. G., *Phil. Mag.* **11** (112), 841 (1965).
19. ADDA Y. et al., *Thermodynamics*, vol. II, I.A.E.A., Vienna (1966).
20. MEECHAN C. J. et LEHMAN G. W., *J. appl. Phys.* **33**, 634 (1962).
21. HO S. C., HEHENKAMP TH. et HUNTINGTON H. B., *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 251 (1965).
22. HO S. C., *Bull. Am. Phys. Soc.*, Series II, **10**, 127 (1965).
23. SWALIN R. A., OLANDER W. C. et LIN P., *Acta Metall.* **13**, 1063 (1965).
24. BRAMMER W. G., *Acta Metall.* **8**, 630 (1960).
25. SHEWMON P. G., *J. Chem. Phys.* **29**, 1032 (1958).
26. GERL M., Rapport C.E.A. R 3096 (1966).

ANNEXE

Calcul de la force $F_z(0)$

A l'aide des équations (1.21) et (1.23), il vient pour $F_z(0)$:

$$F_z(0) = -\frac{4z^2}{3\pi} \int_0^\infty \frac{K^3}{[K^2 + (2k_F/\pi)g_0(K)]^2} \times \left[\int_{K/2}^\infty -\frac{\partial f_0}{\partial x} \cdot f(x)\tau(x) \cdot dx \right] dK \quad (\text{A.1})$$

$f(x)$ étant définie par l'équation :

$$f(x) = -e\epsilon + \frac{\nabla T}{T} \left(\frac{x^2}{2} - E_F \right) \quad (\text{A.2})$$

Or la section efficace de résistivité des électrons de vecteur d'onde $k/2$ diffusés par l'impureté s'écrit :⁽¹³⁾

$$A\left(\frac{k}{2}\right) = \frac{64\pi z^2}{k^4} \int_0^k \frac{K^3 dK}{[K^2 + (2k_F/\pi)g_0(K)]^2} \quad (\text{A.3})$$

Ce qui permet d'exprimer $F_z(0)$ sous la forme :

$$F_z(0) = -\frac{1}{3\pi^2} \int_0^\infty \frac{d}{dy} (A(y) \cdot y^4) \int_y^\infty -\frac{\partial f_0}{\partial x} f(x)\tau(x) dx dy \quad (\text{A.4})$$

où l'on a posé $y = K/2$.

En intégrant par parties l'équation (A.4), il vient simplement :

$$F_z(0) = \frac{4}{3\pi^2} \int_0^\infty A(E) \cdot E^2 \cdot \tau(E) \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} \times \left[-e\epsilon + \frac{\nabla T}{T} (E - E_F) \right] dE \quad (\text{A.5})$$

Pour comparer le résultat ainsi obtenu au résultat semi-classique (1.10), remarquons que :

$$\begin{aligned} &\langle \tau(E) A E^n \rangle \\ &= -\frac{2^{3/2}}{3\pi^2 N} \int_0^\infty \frac{\partial f_0}{\partial E} E^{n+3/2} A(E) \tau(E) dE \end{aligned}$$

D'autre part, d'après l'équation (1.8), le champ thermoélectrique ϵ vérifie la relation :

$$-e\epsilon = \left(-\frac{\langle \tau E \rangle}{\langle \tau \rangle} + E_F \right) \frac{\nabla T}{T}$$

Compte tenu de ces deux équations, la force $F_z(0)$ devient :

$$F_z(0) = -\sqrt{(2)N} \langle \tau \rangle \times \left[\frac{\langle \tau A E^{3/2} \rangle \langle \tau \rangle - \langle \tau E \rangle \langle \tau A E^{1/2} \rangle}{T^2 \langle \tau \rangle^2} \right] \times T \cdot \nabla T \quad (\text{A.6})$$

On retrouve donc exactement l'équation (1.10) dans le cas où la masse effective des porteurs est égale à celle de l'électron.